

Synthese von Polymerelektrolytmembranen für Vanadium-Redox-Flow Batterien auf Basis von PVDF und Acrylmonomeren

M. Stehle, C. Adolfs, N. Huse, M. Drache, S. Beuermann

Institut für Technische Chemie, TU Clausthal

sabine.beuermann@tu-clausthal.de

T. Lemmermann, U. Kunz

Institut für Chemische und Elektrochemische Verfahrenstechnik, TU Clausthal

kunz@icvt.tu-clausthal.de

M. S. Bogar, U. Gohs

Institut für Leichtbau und Kunststofftechnik, TU Dresden

uwe.gohs@tu-dresden.de

Abstract

Polymerelektrolytmembranen (PEM) sind für die Protonenleitfähigkeit in Vanadium-Redox-Flow Batterien (VRFB) und Brennstoffzellen verantwortlich. Die hier vorgestellte Synthese der PEMs erfolgt durch Pfropfcopolymerisation von Acrylmonomeren auf zuvor durch Elektronenbehandlung aktivierte Fluorpolymerfolien. Die Pfropfcopolymerisation findet in wässriger Phase mit 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und Acrylsäure statt, wodurch protogene Gruppen direkt in die PEM ohne Sulfonierung eingebracht werden. Herausfordernd bei dieser Synthesestrategie ist die Reproduzierbarkeit aufgrund des Anstiegs der Viskosität der Reaktionslösung mit steigender Reaktionszeit, weshalb das Wachstum der PEM während der Synthese behindert wird. Um diese Beobachtung besser zu verstehen und in der Folge den Viskositätsanstieg zu begrenzen, wird der Einfluss des pH-Wertes und der Ionenstärke untersucht. Zur Einstellung beider Größen wird NaOH und NaCl verwendet. Es zeigt sich, dass die Natriumsalze der Monomere die Viskosität der Reaktionslösung signifikant herabsenken. Die mechanischen Eigenschaften der PEMs werden durch Zugfestigkeitsmessungen charakterisiert und die Leistung der PEMs auf Basis von elektrochemischer Impedanzspektroskopie bewertet. Zudem werden die PEMs in der VRFB getestet. Hierfür wird eine Serie

von Lade- und Entladezyklen durchgeführt. Die ermittelten Protonenleitfähigkeiten und Ionenaustauschkapazitäten sind mit Nafion 117, dem Standardmaterial für PEMs, konkurrenzfähig und haben das Potential zur Verbesserung der Eigenschaften, da die Variation der Reaktionsbedingungen zur PEM-Synthese nicht ausgeschöpft ist.

1 Einleitung

Aufgrund der Energiewende steigt der Anteil an erneuerbaren Energien auf dem Strommarkt an. Diese erneuerbaren Energiequellen, beispielsweise Wind- und Sonnenenergie, bringen jedoch Leistungsschwankungen mit sich. Den dadurch entstehenden Herausforderungen beim Einspeisen in das Stromnetz soll durch Energiespeicher entgegengewirkt werden. Hier bieten sich Redox-Flow Batterien (RFB) als vielversprechende Energiespeicher an [1, 2]. Eine Variante stellen Vanadium-Redox-Flow Batterien (VRFB) dar, die sich dadurch auszeichnen, dass der enthaltene Elektrolyt nur aus einer Spezies besteht. Vanadium ist in Schwefelsäure gelöst und kommt in vier verschiedenen Oxidationsstufen vor, die bei diesem Batterie-System genutzt werden. Ein Vorteil der VRFB ist, dass die Energiespeicherkapazität und die Batterieleistung unabhängig voneinander skalierbar sind. Dieses bedeutet, dass die Kapazität mit der Elektrolytmenge und die Leistung mit der aktiven Fläche veränderbar sind.

Eine Schlüsselkomponente der VRFB ist die Polymerelektrolytmembran (PEM), die die beiden Elektrolyträume der Batterie voneinander trennt. Außerdem hat die PEM die Aufgabe, Protonen zu leiten aber auch den Ionentransport zu selektieren. Zusätzlich muss die PEM über eine gewisse mechanische Stabilität verfügen. Die bisher verwendeten Membranen aus Nafion bieten die erforderliche mechanische Stabilität und Protonenleitfähigkeit, aber sie besitzt einen hohen Widerstand. Zudem ist Nafion in der Herstellung teuer. Daher wird an alternativen Materialien zur Separation der beiden Batteriehalbzellen geforscht [1, 3].

Eine mögliche Herstellung von Polymerelektrolytmembran wird in Abbildung 1 dargestellt [4]. Hier wird der *grafting from* Syntheseansatz verwendet. Bei der *grafting from* Methode befinden sich die aktiven Zentren an einem Polymer. Das Polymer ist dabei der Makroinitiator. Dadurch können die Monomere im nächsten Schritt an die aktiven Zentren des Polymers addiert werden, wodurch ein bürstenartiges Polymer entsteht. Als aktives Grundmaterial (GM) fungiert hier eine mittels Elektronenbehandlung aktivierte Polyvinyliden (PVDF)-Folie, die verschiedene Radikale enthält. Anschließend initiiert die aktivierte PVDF-Folie in der Reaktionslösung die Pfropfcopolymerisation [5]. Nach

der strahlungsinduzierten Pfropfcopolymerisation entsteht eine Polymerelektrolytmembran, die entweder in der VRFB oder in der Brennstoffzelle verwendet werden kann [5, 6].

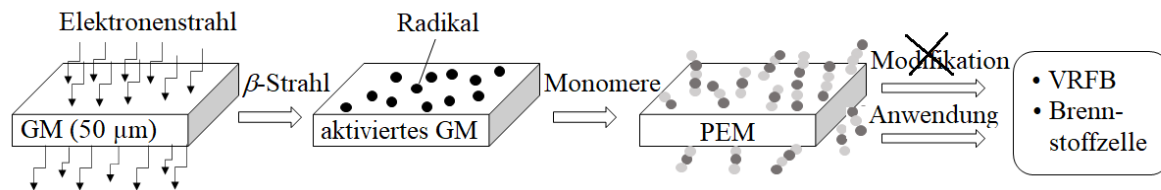


Abb. 1: Mögliche Synthese zur Herstellung von Polymerelektrolytmembran nach der grafting from Methode.

Die Auswahl der Monomere entscheidet, ob weitere Syntheseschritte benötigt werden. Aufgrund der verwendeten Monomere 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (AMPS) und Acrylsäure (AA) ist keine Modifikation erforderlich, da die protogenen Gruppen bereits direkt an die Monomereinheiten gebunden sind. Beim AMPS ist es die Sulfonsäure-Gruppe und beim AA die Carbonsäure-Gruppe. In Abbildung 2 sind die Strukturen der beiden Monomere AMPS und AA dargestellt.

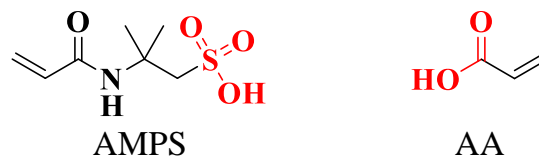


Abb. 2: Strukturformel der Monomere AMPS und AA.

Die Synthese der PEM bringt allerdings einige Herausforderungen hinsichtlich der Reproduzierbarkeit mit sich, zum einen ein Aufrollen des aktivierten Grundmaterials und zum anderen ein ungleichmäßiges Wachstum. Außerdem verändert sich die Viskosität in der Reaktionslösung mit steigender Reaktionszeit, wodurch die Herstellung der PEM erschwert wird. Aus diesem Grund werden im Folgenden der pH-Wert der Reaktionslösung sowie die Einflüsse eines Gegenions auf die PEM-Herstellung untersucht.

2 Experimenteller Teil

2.1 Materialien

Als Grundmaterial wird eine Polyvinyliden-Folie von Nowoflon GmbH mit einer Dicke von 50 µm verwendet. Die Monomere sind 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (AMPS, 99 %, Aldrich) und Acrylsäure (AA, 97 %, Aldrich). Das vollentsalzte Wasser aus der Wasseraufbereitungsanlage GENO OSMO MSR-tronic Typ 100 der Firma Grünbeck wird als Lösungsmittel bei der Synthese eingesetzt. Der pH-Wert wird mit

Natronlauge (NaOH, 99 %, Riedel-De Haen) eingestellt und Natriumchlorid (NaCl, 99,5 %, Fluka) wird zur Einstellung der Ionenstärke verwendet. Bei der PEM-Synthese wird *N, N'*-Methylenbisacrylamid (MBAA, 99 %, Aldrich) als Vernetzer eingesetzt. Schwefelsäure (H₂SO₄, Merck, 98 %) dient zur Protonierung der PEM. Als Ausgangselektrolyt für die VRFB wird V³⁺/VO²⁺ mit einer Vanadiumkonzentration von 1.6 M in 4 M Schwefelsäure (GfE Metalle und Materialien GmbH) verwendet.

2.2 Aktivierung des Grundmaterials

Am Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. wird die PVDF-Folie (Grundmaterial) bestrahlt. Hierfür wird die mit Isopropanol gereinigte PVDF-Folie (40x50 cm) in ein Rahmen-Gestell aus Aluminium eingespannt und mittels eines Elektronenbeschleunigers (ELV-2, Budker Institut für Kernphysik (BINP), Novosibirsk, Russland) mit einer Elektronenenergie von 1,5 MeV unter Luft bestrahlt. Die applizierte Dosis beträgt 50 bis 150 kGy. Nach der Elektronenbehandlung wird die aktivierte PVDF-Folie aus dem Rahmen herausgetrennt und zwischen zwei Polyethylenfolien gelegt. Anschließend wird das aktivierte Grundmaterial aufgerollt und im Gefrierschrank bei –30 °C bis zur Pfcopolymerisation aufbewahrt.

2.3 Pfcopolymerisation

Die Pfcopolymerisation erfolgt in einem Doppelwandreaktor mit Rückflusskühler unter Stickstoff als Inertgas. Weitere Details zum experimentellen Aufbau finden sich in Referenz [4]. Der Stickstoff hat zwei Funktionen: zum einen die Reaktionslösung zu durchmischen und zum anderen den Sauerstoff aus der Reaktionslösung zu entfernen, damit keine Inhibierung der Pfcopolymerisation erfolgt. Deshalb werden das Lösungsmittel, die Monomere, Natriumchlorid und Natronlauge in den Reaktor gegeben und 15 min mit N₂ gespült. Mit Öl als Heizmedium wird die Reaktionslösung auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht. In dieser Zeit wird das aktivierte Grundmaterial aus dem Gefrierfach genommen und bei Raumtemperatur gelagert. Anschließend wird das Grundmaterial auf eine Größe von 2 x 2 cm und 4 x 8 cm zugeschnitten und beide Folien werden in den Reaktor gegeben. Nach der Polymerisation wird das Material bis zur weiteren Verwendung in vollentsalztem Wasser gelagert, um die überschüssige Reaktionslösung zu entfernen. Die 2 x 2 cm große Folie dient zur Bestimmung des Pfcopgrades. Hierfür wird diese mehrmals mit Wasser und danach mit Methanol gereinigt und bis zur Massenkonzanz im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Die andere 4 x 8 cm Folie wird in 1 M Schwefelsäure gelegt. Dadurch wird die gepfcopfte Folie protoniert und ist einsatzbereit für die elektrochemische Charakterisierung.

2.4 Vanadium-Redox-Flow Batterie

Abbildung 3 zeigt ein Foto des VRFB-Prüfstands mit den beiden Elektrolytspeichertanks und der Zelle. Der Ausgangselektrolyt wird mit einer Spannung von 1,8 V geladen. Bei der Zyklisierung befinden sich in beiden Tanks jeweils 40 mL geladener Elektrolyt. Der negativ geladene Elektrolytspeichertank wird mit Stickstoff überströmt, um die Oxidationsreaktion zu verhindern.

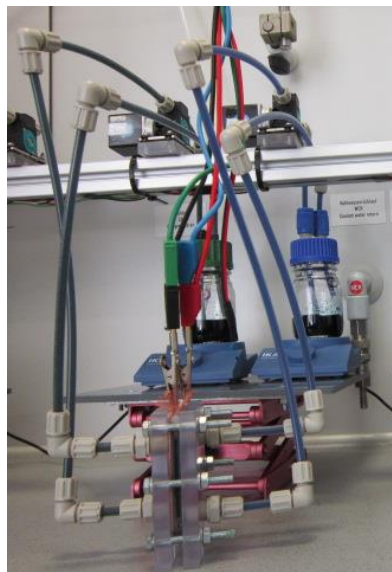


Abb. 3: Foto des Prüfstands mit Tanks und Zelle.

Die Zelle besteht aus zwei Polycarbonat Endplatten, zwei Kupfernetzen, zwei Bipolarplatten (PPG86, 70 mm x 45 mm x 3 mm) von Eisenhuth GmbH & Co. KG, zwei Silikonrahmen, zwei Kohlenstofffilzen (Sigracell GFD 2.5 EA) und einer Polymerelektrolytmembran. Dabei sind die Bipolarplatten und die Kohlenstofffilze die Elektroden. Die Kupfernetze dienen als Stromkollektoren. Mit den Membranflüssigkeitspumpen (KNF, NF 1.25 RT DCB4B) wird ein Volumenstrom von $72 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ gefördert. Die Zelle besitzt eine aktive Fläche von 10 cm^2 (4 cm x 2,5 cm). Der grundsätzliche Aufbau der Zelle ist in Referenz [6] dargestellt. Die Steuerung der Lade- und Entladezyklen bei Zimmertemperatur erfolgt mit dem Batterie-Test-System (BaSyTec CTS-LAB XL, 4 Kanäle +/-6V/5A). Eine Zyklisierung beginnt mit einem aufgeladenen Elektrolyten.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Herausforderungen der PEM-Synthese

Die Synthese von Polymerelektrolytmembranen mit APMS und AA in wässriger Phase nach Referenz [5] ließ sich nur schwer reproduzieren. Aus diesem Grund wurde die

strahlungsinduzierte Pfcopolymerisation auf die Herausforderung der Reproduzierbarkeit hin untersucht. Bei der PEM-Synthese steigt mit der Reaktionszeit die Viskosität der Reaktionslösung an, wodurch das Wachstum der PEM gehindert ist.

Außerdem konnte beobachtet werden, dass ein Zusammenhang zwischen einem ungleichmäßigen Wachstum einerseits und dem Aufrollen des Grundmaterials andererseits besteht. Dieses Verhalten tritt unabhängig von der Viskosität der Reaktionslösung auf. Deshalb wurden die Eigenschaften der Monomere in wässrigem Medium genauer betrachtet. Das Monomer 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (AMPS) besitzt eine Sulfonsäure-Gruppe. Diese liegt in wässriger Lösung vollständig dissoziiert vor, da es sich um eine starke Säure handelt. Dadurch weist das Monomer eine negative Ladung auf. Um der elektrostatischen Abstoßung der dissoziierten Sulfonsäure-Gruppe entgegenzuwirken, wird Natriumchlorid (NaCl) als Gegenion hinzugegeben. In Abbildung 4 wird der Einfluss des Mediums und des Gegenions Na^+ auf die Pfcopolymerisation dargestellt.

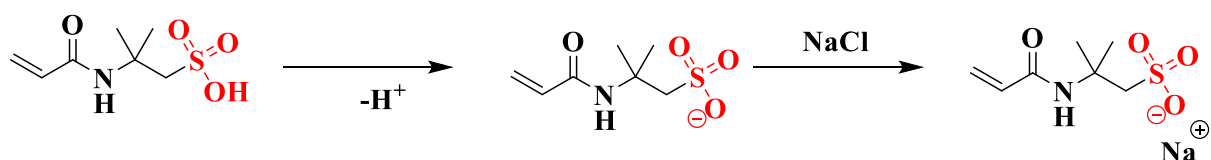


Abb. 4: Einfluss des pH-Werts und des Gegenions auf das Monomer AMPS.

Mit Pulslaser-induzierten Polymerisationen und Nahinfrarotspektroskopie wurde die AMPS-Homopolymerisationskinetik in Lösung untersucht [7]. Die Untersuchungen zeigten, dass sowohl die saure (AMPS) als auch die salzartige (NaAMPS) Form des Monomers keinen signifikanten Einfluss auf das kinetische Verhalten haben [7, 8]. Aber durch die Zugabe von NaCl kann die Viskosität der Reaktionslösung verringert werden. Zudem handelt es sich bei der PEM-Synthese nicht um eine AMPS-Homopolymerisation sondern um eine Copolymerisation.

Das zweite Monomer Acrylsäure (AA) besitzt eine Carbonsäure-Gruppe. Durch die funktionelle Gruppe liegt AA im wässrigen Medium nicht vollständig dissoziiert vor. Mit der Veränderung des pH-Werts kann der Geschwindigkeitskoeffizient der Wachstumsreaktion beeinflusst werden [9]. Ab einem pH-Wert von 6 liegt die Acrylsäure deprotoniert vor und die negativen Carboxylatgruppen verringern den Copolymerisationsparameter r_{AA} [8]. Der Copolymerisationsparameter gibt Auskunft über die Reaktivitätsverhältnisse der Monomere. In Abbildung 5 wird der Einfluss des pH-Wertes auf den AA Copolymerisationsparameter dargestellt.

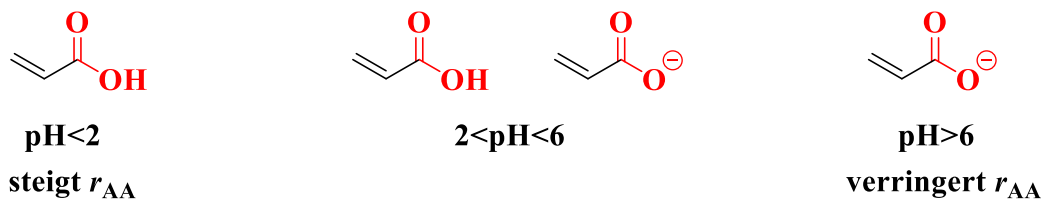


Abb. 5: Einfluss des pH-Wertes auf den AA Copolymerisationsparameter [8].

Die strahlungsinduzierte Pfcopolymerisation wird bei pH=1 und in Gegenwart von Na^+ als Gegenion durchgeführt. Dadurch konnte die Viskosität der Reaktionslösung mit steigender Reaktionszeit verringert werden. Nicht behoben werden konnte hingegen das ungleichmäßige Wachsen bzw. Aufrollen des Grundmaterial bei der PEM-Synthese. Dieses Verhalten ist auch bei niedriger Viskosität der Reaktionsmischung zu beobachten.

3.2 Einfluss der überarbeiteten Bestrahlungsmethode auf die PEM-Synthese

Nach Referenz [5] wurde das Grundmaterial in 10 x 10 cm große Stücke geschnitten, in Polyethylen-Tüte eingeschweißt, zu einer Matte zusammengeklebt und bis zur Synthese ungeöffnet im Gefrierschrank bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Diese Matte wird bei der Bestrahlung auf den Probenstisch geklebt. Bei dieser Versuchsanordnung kann die Wärmeenergie, die bei der Bestrahlung erzeugt wird, nicht gleichmäßig abgeführt werden. Deshalb können die gebildeten Radikale rekombinieren und die PVDF-Folie besitzt somit keine gleichmäßige Radikalkonzentration. Aus diesem Grund ist ein gleichmäßiges Wachsen der PEM nicht mehr gegeben. Daher wurde ein Rahmen-Gestell (siehe Abbildung 6) für die PVDF-Folie zur Bestrahlung angefertigt. Dadurch kann die bei der Bestrahlung erzeugte Wärmeenergie besser abgeführt werden, da die Folie nicht mit dem Probenstisch in Kontakt steht.

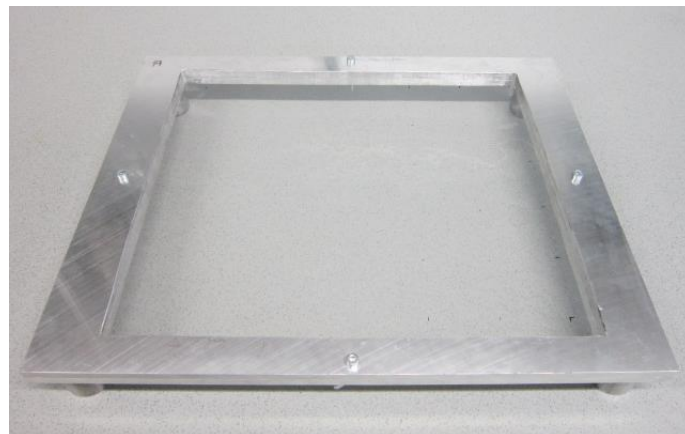


Abb. 6: Grundmaterial unter Luft im Rahmen für die Elektronenbestrahlung.

Zudem erfolgt die Bestrahlung des Grundmaterial unter Luft, anders als bei der vorherigen Methode. In Hinblick auf die Synthese wird eine Verbesserung der Reproduzierbarkeit beobachtet. Zudem bewirkt die Veränderung der Bestrahlungsmethode eine Reduzierung der Reaktionszeit. Dennoch wird ein Aufrollen des Grundmaterials beobachtet, wodurch die Pffropfpolymerisation gehindert wird. Zukünftig wird versucht, diesem Verhalten mit einem für die PVDF-Folie geeigneten Quellungsmittel entgegenzuwirken. Damit verbindet sich auch die Hoffnung, dass in Zukunft die im PVDF vermuteten inneren Spannungen gelöst werden, die möglicherweise für das Aufrollen des Grundmaterials verantwortlich sind.

3.3 *Einsatz in der VRFB*

Eine wichtige Eigenschaft bei Batterie-Systemen ist die Lebensdauer, die mit der maximalen möglichen Zyklenanzahl dargestellt wird. Ein Zyklus besteht aus einem Lade- und Entladevorgang. Für Lade- und Entladevorgänge mit konstanter Stromdichte werden Spannungsabbruchgrenzen festgelegt [10]. Die Spannungsgrenze beim Ladeprozess ist 1,8 V und beim Entladeprozess 0,7 V. Einflüsse wie zum Beispiel Crossover, Nebenreaktionen während des Ladevorgangs sowie die Oxidation von V^{2+} mit Luft können die Zyklenanzahl stark beeinflussen.

Die Eignung der PEMs wird in einer VRFB untersucht. Hierfür wird eine PEM mit einem Pffropfgrad von 230 % verwendet. Um den Durchtritt von Vanadiumspezies durch die PEM zu verringern, wurde bei der PEM-Synthese *N, N'*-Methylenbisacrylamid als Vernetzer eingesetzt [4]. Die ersten 12 Lade- und Entladezyklen dienen zum Einfahren der Batterie, dadurch erhalten alle Messungen dieselben Anfangsbedingungen vor einer Dauermessung mit 50 Lade- und Entladezyklen. Aus dem Einfahrprozess der PEM konnte eine Stabilität in der Zyklendauer bei einer Nutzungsdauer von 80 h beobachtet werden. Aus diesem Grund wurde eine Dauermessung gestartet. In Abbildung 7 sind die ersten 15 Lade- und Entladezyklen bei einer Dauermessung mit der PEM dargestellt. Zu erkennen ist, dass die Zyklusdauer mit fortschreitender Nutzungsdauer immer kürzer wird. Die gesamte Nutzungsdauer der PEM in der VRFB ist 160 h. Nach 160 h wurde keine optische Beschädigung der PEM beobachtet.

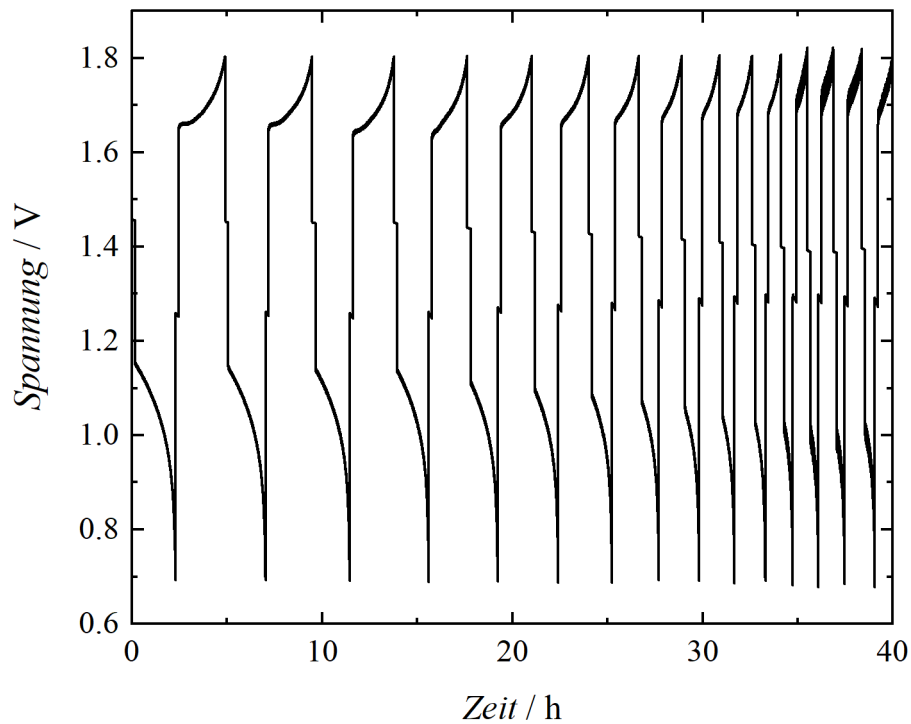


Abb. 7: 15 Lade- und Entladezyklen einer Dauermessung.

Zudem werden unterschiedliche Elektrolytvolumina beobachtet. Im positiven Elektrolyttank befindet sich mehr Elektrolyt als im negativen Elektrolyttank. Der Crossover-Effekt wird auch bei der Verwendung von Nafion im VRFB-System beobachtet [11, 12]. Dabei tritt der unerwünschte Transport von Wasser und den Vanadiumspezies durch die Polymerelektrolytmembran von einem Elektrolyttank zum anderen auf. Der Crossover-Effekt wirkt sich aber negativ auf die Kapazität und die Coulomb Effizienz der Batterie aus [12].

4 Ausblick

In der Zukunft erfolgen weitere Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit der PEM-Synthese. Dabei muss weiterhin ein besonderes Augenmerk auf die Eigenschaften der PEM, wie mechanische Stabilität, hohe Protonenleitfähigkeit, selektiver Ionentransport und geringes Crossover in der VRFB gelegt werden.

Literatur

- [1] Schafner, K.; Becker, M.; Turek, T.: Membrane resistance of different separator materials in a vanadium redox flow battery. *J. Membr. Sci.* 586 (2019), S. 106–114.
- [2] Hake, J.-F.; Fischer, W.; Venghaus, S.; Weckenbrock, C.: The German Energiewende – History and status quo. *Energy* 92 (2015), S. 532–546.

- [3] Gubler, L.: Membranes and separators for redox flow batteries. *Curr. Opin. Electrochem.* 18 (2019), S. 31–36.
- [4] Ke, X.; Drache, M.; Gohs, U.; Kunz, U.; Beuermann, S.: Preparation of Polymer Electrolyte Membranes via Radiation-Induced Graft Copolymerization on Poly(ethylene-alt-tetrafluoroethylene) (ETFE) Using the Crosslinker N,N'-Methylenebis(acrylamide). *Membranes* 8 (2018) 4.
- [5] Ke, X.; Zhang, Y.; Gohs, U.; Drache, M.; Beuermann, S.: Polymer Electrolyte Membranes Prepared by Graft Copolymerization of 2-Acrylamido-2-Methylpropane Sulfonic Acid and Acrylic Acid on PVDF and ETFE Activated by Electron Beam Treatment. *Polymers* 11 (2019) 7.
- [6] Li, X.; dos Santos, A. R.; Drache, M.; Ke, X.; Gohs, U.; Turek, T.; Becker, M.; Kunz, U.; Beuermann, S.: Polymer electrolyte membranes prepared by pre-irradiation induced graft copolymerization on ETFE for vanadium redox flow battery applications. *J. Membr. Sci.* 524 (2017), S. 419–427.
- [7] Beuermann, S.; Buback, M.; Hesse, P.; Junkers, T.; Lacík, I.: Free-Radical Polymerization Kinetics of 2-Acrylamido-2-methylpropanesulfonic Acid in Aqueous Solution. *Macromolecules* 39 (2006) 2, S. 509–516.
- [8] Scott, A. J.; Duever, T. A.; Penlidis, A.: The role of pH, ionic strength and monomer concentration on the terpolymerization of 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid, acrylamide and acrylic acid. *Polymer* 177 (2019), S. 214–230.
- [9] Lacík, I.; Beuermann, S.; Buback, M.: PLP-SEC Study into the Free-Radical Propagation Rate Coefficients of Partially and Fully Ionized Acrylic Acid in Aqueous Solution. *Macromol. Chem. Phys.* 205 (2004) 8, S. 1080–1087.
- [10] Schafner, K.: Modellierung der Crossover-Prozesse und Entwicklung von Kapazitätsausgleichsstrategien zur Betriebsoptimierung von Vanadium-Redox-Flow-Batterien. Dissertation, TU Clausthal, 2020.
- [11] Zhang, S.; Zhu, X.; Jin, C.: Development of a high-performance anion exchange membrane using poly(isatin biphenylene) with flexible heterocyclic quaternary ammonium cations for alkaline fuel cells. *J. Mater. Chem. A* 7 (2019) 12, S. 6883–6893.
- [12] Ke, X.: Strahlungsinduzierte Graftpolymerisation von Acrylaten, Methacrylaten zur Herstellung von Polymerelektrolytmembranen für Vanadium-Redox-Flow-Batterien und H₂-O₂ Brennstoffzellen. Dissertation, TU Clausthal, 2019.

Danksagung

Die Autoren bedanken sich für die finanzielle Förderung des Projekts „Polymerelektrolytmembranen (PEM) für Vanadium-Redox-Flow-Batterien“ mit der Projektnummer 411688235 durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG).

Autorenanschriften

Prof. Dr. Sabine Beuermann,

M.Sc. Maria Stehle

Technische Universität Clausthal

Institut für Technische Chemie

Arnold-Sommerfeld-Straße 4

38678 Clausthal-Zellerfeld

Telefon: 05323-722036

E-Mail: sabine.beuermann@tu-clausthal.de